

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.344

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

В.И. Жучков, старший научный сотрудник, П.Г. Румянцев, старший научный сотрудник, С.А. Решетов, профессор, Т.В. Челюскина, доцент, А.К. Фролкова, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза,  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: [frolkova@mitht.ru](mailto:frolkova@mitht.ru)

**В** натурном эксперименте показана возможность разделения бинарных азеотропных смесей разного типа экстрактивной ректификацией с использованием в качестве разделяющего агента ионной жидкости хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия  $[bmim][Cl]$ .

*In a full-sized experiment the possibility of different azeotropic mixtures separation with the use of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride an ionic liquid,  $[bmim][Cl]$  as an entrainer was proven.*

**Ключевые слова:** экстрактивная ректификация, разделяющий агент, ионная жидкость, газожидкостная хроматография.

**Key words:** extractive distillation, entrainer, ionic liquid, gas-liquid chromatography.

В технологиях основного органического и нефтехимического синтеза, химико-фармацевтической и лесохимической промышленности, в производствах кино- и фотоматериалов существует необходимость разделения многокомпонентных азеотропных смесей. Как правило, такие системы характеризуются сложным характером фазового поведения и требуют разработки специальных приемов разделения, одним из которых является экстрактивная ректификация [1,2]. В последнее время в качестве разделяющих агентов (РА) в процессе экстрактивной ректификации (ЭР) наряду с традиционными растворителями используются и ионные жидкости (ИЖ).

Настоящая работа посвящена испытанию в качестве разделяющего агента ионной жидкости – хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия  $[bmim][Cl]$  в режиме реальной экстрактивной ректификации бинарных смесей разного типа (ацетон-хлороформ с отрицательным азеотропом, хлороформ-этанол с положительным азеотропом, бензол-перфторбензол с двумя азеотропами). Выбор именно этого агента, сформированного с использованием газожидкостной хроматографии (ГЖХ), был осуществлен из множества потенциальных РА, и обусловлен его селективностью, относительной дешевизной и доступностью.

В предварительный список агентов включены ионные жидкости:  $[HEt_3A][triflate]$  – трифторметилсульфонат триэтиламония;  $[bmim][PF_6]$  – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия;  $[bmim][BF_4]$  – тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия;  $[bmim][Cl]$  – хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия;  $[emim][Cl]$  – хлорид 1-этил-3-метилимидазолия и для сравнения

некоторые традиционные разделяющие агенты (табл. 1, 2).

Если рассматривать ионные жидкости с точки зрения взаимодействия их молекул с молекулами исходных веществ, то наиболее существенным фактором в балансе сил межмолекулярных взаимодействий является наличие ионов и постоянного дипольного момента. Эти свойства ионных жидкостей должны обеспечивать сильное взаимодействие как с молекулами, имеющими свободные электронные пары (ацетон), так и с молекулами, располагающими функциональными группами, в которых на периферии соседних фрагментов молекул локально сконцентрированы как электронная плотность, так и положительный заряд (этанол). Кроме того, существуют условия для диполь-дипольного взаимодействия ионной жидкости с рассматриваемыми веществами, так как ацетон, хлороформ и этанол имеют постоянные диполи.

Приведенные качественные соображения свидетельствуют о том, что имеются основания для сильного взаимодействия ионных жидкостей с этанолом и, в меньшей степени, с хлороформом и ацетоном. Эти взаимодействия должны проявиться в разном удерживании веществ в условиях хроматографического эксперимента. При этом величина времени удерживания компонента будет формироваться не только за счет растворения его в ИЖ, но и за счет обратимой адсорбции на поверхности слоя ионной жидкости.

**Оценка селективности разделяющих агентов с использованием газожидкостной хроматографии**

Для хроматографического эксперимента сорбенты готовили по единой методике с использованием носителей хромосорб W, AW, DMCS (60/80), на которые наносили 30 % масс. (от веса носителя) испытуемой жидкости.

Таблица 1. Селективность ионных жидкостей как РА в процессе ЭР бинарных смесей при бесконечном разбавлении при 90°C.

№ п. п	Ионная жидкость	Значения селективности	
		Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
1	$[HEt_3A][triflate]$	1.03	1.83
2	$[bmim][PF_6]$	1.68	1.93
3	$[bmim][BF_4]$	1.04	1.47
4	$[bmim][Cl]$	11.36	1.91
5	$[emim][Cl]$	10.0	2.24

Таблица 2. Селективность органических растворителей в процессе ЭР бинарных смесей при бесконечном разбавлении при 90°C.

№ пп	Разделяющий агент	Значения селективности РА	
		Ацетон-хлороформ	Этанол-хлороформ
1	Циклогексанон	17.30	26.10
2	Циклогексанол	1.25	1.80
3	N-Метилпирролидон	1.13	2.10
4	Транцианэтоксипропан	1.43	1.18
5	Диэтиленгликоль	1.20	3.10
6	Этиленгликоль	1.90	8.30
7	Глицерин	4.20	27.5
8	N,N-Диметилсульфоксид	2.77	1.35
9	Kel-F- 10	1.42	1.48
10	ПФМС – 4	1.86	4.00
11	Полихром -1	2.50	4.20

Использовали стеклянные колонки (4,5×3 мм) длиной 1.2 м. Измерения проводили на хроматографе «Цвет-100» с катарометром в стандартных условиях: температура колонки  $t_k = 90^\circ\text{C}$ , температура испарителя  $200^\circ\text{C}$ , температура катарометра  $150^\circ\text{C}$ . Газ-носитель – гелий, объемная скорость газа-носителя 50 мл/мин.

Подготовленную колонку стабилизировали в токе гелия при температуре 90-160 °C (в зависимости от свойств нанесенной неподвижной жидкой фазы (НЖФ)) до полной стабилизации нулевой линии хроматографа. В ходе процесса нанесенная НЖФ полностью очищалась как от следов растворителя, применявшегося при приготовлении сорбента, так и от

собственных летучих примесей. Благодаря этому, измерения времен удерживания компонентов исследуемых смесей гарантированно проводились на чистой НЖФ, т.е. полученные величины селективности при бесконечном разбавлении определялись только взаимодействием «компонент–НЖФ» без искажающего действия со стороны примесей.

Измерение времени удерживания исследуемых компонентов  $t_m$  проводилось по следующей схеме: в стабильном режиме ( $t_k = 90^\circ\text{C}$ , скорость газа-носителя – 50 мл/мин) в колонку вводились серии из пяти проб воздуха и каждого из заданных компонентов. Время удерживания вещества замеряли секундомером от мо-

мента ввода ( $t_0$ ) пробы вещества до максимума его пика на хроматограмме. Воспроизводимость определений значений  $t_m$  для серии из пяти проб составляла, в зависимости от абсолютного значения времени удерживания, 1–5 отн. %.

На основании полученных данных проводили расчеты приведенного времени удерживания для каждого компонента  $t_R = t_m - t_0$  и величин селективности. Селективность определяли как коэффициент относительной летучести данной пары компонентов в условиях бесконечного разбавления в разделяющем агенте (НЖФ):

$$S_{1,2(РА)}^{\infty} = \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}}$$

Результаты определений селективности для исходных пар компонентов приведены в таблицах 1 и 2. Первым в названии смеси упоминается компонент, время удерживания которого больше, и следовательно, в процессе экстрактивной ректификации в присутствии ИЖ он переходит в кубовый продукт. В дистилляте колонны ЭР должен выделяться второй компонент, летучесть которого в присутствии ИЖ увеличивается.

Анализ данных таблиц 1 и 2 позволяет сделать некоторые прогнозы.

1. Лучшими традиционными разделяющими агентами для ЭР обеих исходных смесей являются циклогексанон и глицерин, обеспечивающие селективное выделение хлороформа в дистиллятном продукте.

2. Среди рассмотренных ионных жидкостей лучшими разделяющими агентами могут быть  $[bmim][Cl]$  и  $[emim][Cl]$ . Причем, в ЭР смеси хлороформ-ацетон возможно получение в дистилляте ацетона, а в ЭР – смеси этанол-хлороформ возможно получение в дистилляте хлороформа.

Оценка селективности хлорида 1-бутил-3-метилимидазолиума как РА в экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол-перфторбензол проведена нами ранее [3] и показана принципиальная возможность выделения в дистилляте перфторбензола.

#### **Экстрактивная ректификация (натурный эксперимент)**

Оценка селективности РА методом ГЖХ позволяет на первом этапе сформировать множество потенциальных агентов для ЭР, однако эта задача решается в условиях, отличных от реальных. Поэтому необходима постановка натурного эксперимента, в котором при заданных параметрах колонны (общая эффективность, уровни подачи исходной смеси и РА, флегмовое число) определяется минимальный расход раз-

деляющего агента, обеспечивающий получение продуктов заданного качества и одновременно проверяется стабильность РА в условиях реального процесса.

В качестве модельных систем для экспериментального исследования процесса экстрактивной ректификации в присутствии  $[bmim][Cl]$  были выбраны исходные смеси ацетон-хлороформ, этанол-хлороформ и бензол-перфторбензол эквимолярного состава. Все реактивы (кроме этанола), входившие в состав смесей, имели квалификацию ч.д.а. и не подвергались дополнительной очистке от других примесей, кроме воды. При наличии в них воды вещества выдерживались трое суток над прокаленными молекулярными ситами, после чего анализировались на ее присутствие с помощью ГЖХ. Если анализ показывал отсутствие воды, реактивы еще раз перегонялись с дефлегматором. В опытах использовался абсолютный этанол, качество которого проверялось хроматографически. Ионная жидкость  $[bmim][Cl]$  фирмы Merck не подвергалась дополнительной очистке.

Опыты проводились на лабораторной ректификационной колонне (рис. 1), состоящей из: циркуляционного куба (1), трех стеклянных царг (2) и дефлегматора – дистилляционной головки (3) с качающейся воронкой для регулировки флегмы. Колонна была снабжена системой обогрева куба и компенсационного обогрева царг и дистилляционной головки с помощью многоточечного лабораторного автотрансформатора (4). Физическая высота разделительной части колонны составляла два метра. Внутренний диаметр колонны – 12 мм. Насадка – спирально-призматическая 2.5x2x2 мм, изготовлена из нихрома. Эффективность колонны равнялась 10–12 теоретическим тарелкам. Флегмовое число регулировалось с помощью электромагнитного реле. Температуры в кубе и головке колонны определялись по показаниям ртутных термометров (5). Колонна работала при атмосферном давлении в непрерывном режиме. Подача разделяемой смеси из емкости (6) осуществлялась с помощью плунжерного насоса (7) конструкции МИТХТ через патрубок под нижнюю царгу. При нормальных условиях ионная жидкость  $[bmim][Cl]$  является твердым веществом, поэтому в эксперименте она подогревалась до расплавления и поступала в колонну под верхнюю царгу самотеком из обогреваемой бюретки (8).

Поскольку анализ кубовой жидкости, содержащей ионную жидкость, методом ГЖХ был затруднен, в ходе опытов отбирались и анализировались только пробы исходных смесей и дистиллятов. Состав кубового продукта определялся по балансу. В каждом опыте исходная смесь загружалась в циркуляционный куб и доводи-

лась до кипения. После начала кипения регулировкой обогрева куба и царг добивались появления паров в дистиляционной головке. В этом режиме колонна работала 30 мин. «на себя», т.е. без отбора. Затем начинали подачу исходной

смеси и орошение колонны потоком подогретой ионной жидкости. Одновременно включали реле регулировки флегмы и отбирали кубовую жидкость (9) по уровню и дистиллят (10) по балансу.

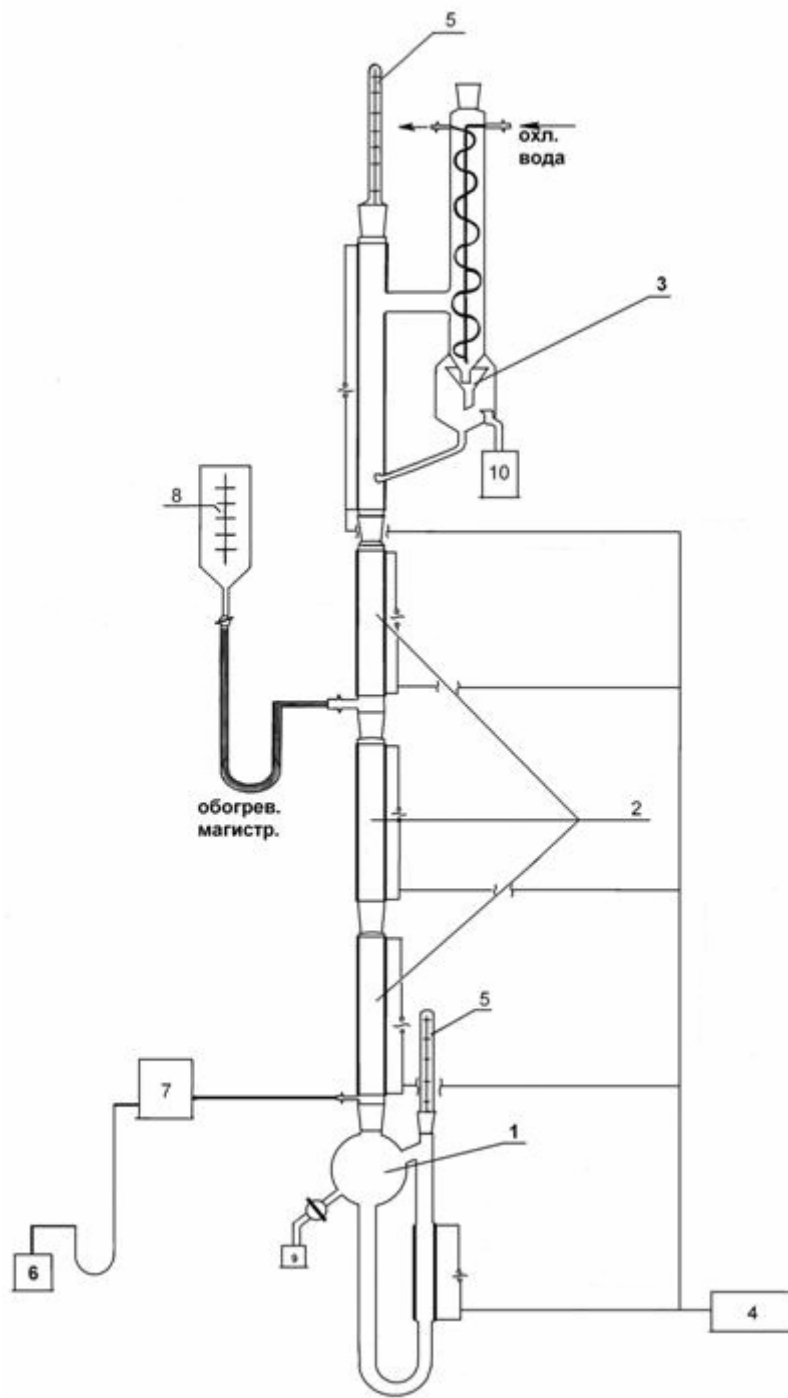


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования экстрактивной ректификации (пояснения в тексте).

Каждые 15 мин. отбирали пробы дистиллята и анализировали их на хроматографе. Критериями выхода колонны на стационарный режим служили постоянство режимных параметров (количество подаваемых исходной смеси и ионной жидкости, количество отбираемых

кубовой жидкости и дистиллята, температуры куба и дистиллята) при требуемом качестве верхнего продукта. Основные условия и параметры опытов приведены в табл. 3. Ниже представлены описание опытов и их материальные балансы.

Таблица 3. Условия и параметры опытов по исследованию экстрактивных свойств  $[bmim][Cl]$ .

№ п/п	Исходная смесь (1-2)	Состав исходной смеси, % масс.	Флегмовое число, R	Соотношение количеств РА и исходной смеси г/г	Температура куба, °С	Температура Дистиллята, °С
1	Ацетон-хлороформ	32.7 67.3	6	0.984	108-112	56.5
2	Хлороформ-этанол	72.1 27.9	6	1.06	120-124	58.0
3	Бензол-перфторбензол	29.6 70.4	6	1:1; 2:1	125-130	80-80.5

#### Опыт № 1. Экстрактивная ректификация смеси ацетон – хлороформ

В данной бинарной системе содержится азеотроп с максимумом температуры кипения (температура кипения азеотропа 64.5°C, концентрация ацетона в азеотропе 36 % мол. [4]). Исходная смесь состава 67.3 % масс. хлороформа и 32.7 % масс. ацетона. загружалась в куб колонны; после появления паров в дистиляционной головке начинали одновременную подачу в колонну питания и ионной жидкости и отбор дистиллята и куба. Процесс выхода колонны на стационарный режим контро-

лировался хроматографически по составу верхнего продукта и по постоянству температур в кубе и дефлегматоре колонны. После выхода колонны на стационарный режим, производили отбор проб кубового продукта и дистиллята. Балансовые соотношения опыта приведены в табл. 4. Как видно, при соотношении количеств исходной смеси и РА 1:0.98 г/г дистиллят колонны содержит 98.5 % масс. ацетона, что подтверждает сделанный ранее прогноз. Качество верхнего продукта может быть повышено при увеличении количества орошения колонны ионной жидкостью.

Таблица 4. Материальный баланс опыта № 1.

<i>Подано</i>			
Исходная смесь	г	моль	% масс.
	177.5	2	100
в т.ч.:			
хлороформ	119.4	1	67.3
ацетон	58.1	1	32.7
Ионная жидкость	174.7	1	100
<i>Отобрано</i>			
Дистиллят	53.8	0.916	100
в т.ч.:			
хлороформ	0.8	0.006	1.5
ацетон	53.0	0.91	98.5
Кубовый продукт	290.0	1.97	100
в т.ч.:			
ИЖ	174.7	1	60.2
хлороформ	115.3	0.97	39.8
<i>Потери</i>			
хлороформ	3.3	0.03	-
ацетон	5.1	0.09	-

#### Опыт № 2. Экстрактивная ректификация смеси хлороформ – этанол

В данной бинарной системе содержится азеотроп с минимумом температуры кипения (температура кипения азеотропа 59.3°C, концентрация хлороформа в азеотропе 84 % мол. [4]). На начальном этапе эксперимента, когда колонна работала «на себя», без орошения разделяющим агентом, в дистилляте концентрировалась смесь близкая по составу к азеотропу хлороформ – этанол. С началом подачи в

колонну исходной смеси заданного состава (табл. 3) и ионной жидкости дистиллят стал обогащаться хлороформом. Количество хлороформа в нем превысило азеотропное. После того как колонна вышла на стационарный режим (соотношение количеств исходной смеси и РА составило 1:1.06 г/г) и проработала в нем более двух часов, была отобрана проба дистиллята, содержащая около 98.5 % масс. хлороформа. Балансовые соотношения опыта приведены в табл. 5. Полученные результаты под-

твердили сделанный ранее прогноз. Качество верхнего продукта может быть повышено при

увеличении количества орошения колонны ионной жидкостью.

Таблица 5. Материальный баланс опыта № 2.

<i>Подано</i>			
Исходная смесь	г	моль	% масс.
	165.5	2	100
в т.ч.:			
хлороформ	119.4	1	72.1
этанол	46.1	1	27.9
Ионная жидкость	174.7	1	100
<i>Отобрано</i>			
Дистиллят	115.2	0,985	100
в т.ч.:			
хлороформ	113.6	0.95	98.6
этанол	1.6	0.035	1.4
Кубовый продукт	219.2	1,965	100
в т.ч.:			
ИЖ	174.7	1	60.2
этанол	44.5	0.965	39.8
<i>Потери</i>			
хлороформ	5.8	0.05	-
Этанол	-	-	-

### Опыт № 3. Экстрактивная ректификация смеси бензол – перфторбензол

Данная бинарная система характеризуется наличием в ней двух бинарных азеотропов (при 760 мм.рт.ст. содержание бензола в положительном азеотропе – 0.8168 м.д., в отрицательном – 0.2400 м.д.) и близостью температур кипения компонентов и азеотропов [5, 6]. Состав исходной смеси располагается между точками азеотропов. Явление биазеотропии делает тем более оправданным использование ЭР для разделения такой сложной смеси. Организация эксперимента аналогична описанной выше.

В процессе эксперимента варьировалось соотношение количеств исходной смеси и РА. Материальный баланс опыта представлен в табл. 6. При соотношении количеств исходной смеси и ионной жидкости 1:2 г/г удалось существенно повысить концентрацию ПФБ (до 95 % масс.) в дистилляте, что подтвердило сделанный ранее прогноз. Дальнейшее увеличение расхода ИЖ, по-видимому, скажется положительно на повышении качества продукта, поскольку принципиальным моментом является доказанный опытным путем переход составов дистиллята и куба через точки азеотропов.

Таблица 6. Материальный баланс опыта № 3.

<i>Подано</i>			
Исходная смесь	г	моль	% масс.
	87.2	0,66	100
в т.ч.:			
бензол	25.8	0.33	29.6
перфторбензол	61.4	0.33	70.4
Ионная жидкость	174,7	1	100
<i>Отобрано</i>			
Дистиллят	61.8	0.36	100
в т.ч.:			
бензол	3.0	0.04	4.8
перфторбензол	58.8	0.32	95.2
Кубовый продукт	197.5	1.29	100
в т.ч.:			
ИЖ	174.7	1	88.5
бензол	22.8	0.29	11.5
<i>Потери</i>			
бензол	-	-	-
перфторбензол	2.6	0.014	-

### ВЫВОДЫ

1. Методом газожидкостной хроматографии проведена оценка селективности новых потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смесей ацетон-хлороформ, хлороформ-этанол, бензол-перфторбензол.

2. Разработана методика количественного анализа состава смесей газожидкостной хроматографией. Точность оценки концентраций компонентов составляет 3 отн. % для концентраций веществ 0.5–5 масс. % и 1 отн. % для концентраций выше 5 масс. %.

3. В ходе натурального эксперимента показана принципиальная возможность использования ионной жидкости  $[bmim][Cl]$  в качестве разделяющего агента при экстрактивной ректификации бинарных азеотропных смесей разного типа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 2.1.2/6880 Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы»*

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е доп. и пер. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
2. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
3. Румянцев П.Г., Жучков В.И., Фролкова А.К., Анисимов А.В. Выбор разделяющих агентов с помощью газожидкостной хроматографии для экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол – перфторбензол // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 3–9.
4. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: справочник. – Л.: Химия, 1971. 1406 с.
5. Коган И.В., Морачевский А.Г. Равновесие жидкость – пар в системе перфторбензол – бензол (образование двух азеотропов) // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 8. С. 1888–1890.
6. Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2001. 175 с.